Studien über das
spontane Kristallisationsvermögen.

Inauguraldissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

hohen philosophischen Fakultät

der

Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt

von

Paul Othmer
aus Salzungen.

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Göttingen 1915.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig und Hamburg
1915.

Tag der mündlichen Prüfung: 3. Februar 1915.

Referent: Herr Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. G. Tammann.

Diese Abhandlung erscheint gleichzeitig im Jahrgang 1915
der Zeitschrift für anorganische Chemie.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

MEINEN ELTERN!

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548110_0122

Die spontane Kristallisation unterkühlter Flüssigkeiten ist ein Vorgang, der in einzelnen Punkten der Flüssigkeit eintritt und in hohem Maße dem Zufall unterworfen ist. Diese beiden Eigentümlichkeiten der spontanen Kristallisation weisen auf eine atomistische Struktur der Flüssigkeiten hin. Von diesem Standpunkte aus gewinnt das spontane Kristallisationsvermögen unterkühlter Schmelzen ein besonderes Interesse. Noch vor kurzem haben Gegner der Atomistik sich mit diesem Gegenstande beschäftigt und sind in der Auffassung ihrer Resultate zu Ansichten gekommen, welche der Atomistik widersprechen. Man hat in Verkennung des Gesetzes der großen Zahlen geglaubt, ein Unterkühlungsgebiet annehmen zu dürfen, in dem die spontane Kristallisation überhaupt nicht vor sich ginge. Diesen fundamentalen Irrtum, der seine Wurzeln in einer Nichtachtung der Atomistik hatte, habe ich im ersten Teil meiner Arbeit durch Versuche direkt widerlegen können.

Das spontane Kristallisationsvermögen kann auch, wie ich im zweiten und dritten Teil meiner Arbeit gezeigt habe, zur Erforschung der molekularen Zusammensetzung von Flüssigkeiten herangezogen werden, bei der uns andere Methoden im Stiche lassen würden.

Durch Messung dieser so außerordentlich empfindlichen Eigenschaft konnte gezeigt werden, daß in Schmelzen bald nach ihrer Entstehung aus ihrem anisotropen Körper noch Moleküle enthalten sind, welche im Gegensatz zur großen Menge der isotropen Moleküle als anisotrop angesprochen werden müssen.

Und bei Stoffen, welche sich durch anomale Entropieänderung beim Schmelzen auszeichnen, konnte durch Bestimmung des spontanen Kristallisationsvermögens gezeigt werden, daß dieselben mindestens zwei Molekülarten enthalten, von denen die eine nicht und die andere in hohem Maße zur Kristallisation befähigt ist.

Bei diesen Stoffen ist die Abhängigkeit des spontanen Kristallisationsvermögens von der Zeit der Unterkühlung häufig eine solche, daß sie das Auftreten instabiler Formen besonders begünstigt.

Schließlich habe ich den Einfluß von Metallen auf das spontane Kristallisationsvermögen durch einige Versuche zu klären versucht.

I. Die Abhängigkeit des spontanen Kristallisationsvermögens von der Temperatur in der Nähe des Schmelzpunktes.

Die Fähigkeit eines Stoffes, aus dem isotropen flüssigen in den anisotropen kristallisierten Zustand überzugehen, hängt von zwei Faktoren ab[1]:

1. der linearen Kristallisationsgeschwindigkeit und
2. dem spontanen Kristallisationsvermögen.

Die lineare Kristallisationsgeschwindigkeit nimmt unterhalb des Schmelzpunktes mit wachsender Unterkühlung zu. Im Schmelzpunkte, dem Gleichgewichtspunkte zwischen kristallisierter und flüssiger Phase, geht die Kristallisationsgeschwindigkeit durch den Nullwert und erscheint oberhalb der Schmelztemperatur in negativen Werten als Schmelzgeschwindigkeit, die mit wachsender Entfernung vom Gleichgewichtspunkt rasch ansteigt.

Vom spontanen Kristallisationsvermögen, d. h. der Zahl der Kristallisationszentren in Volumen- und Zeiteinheit, auch kurz Kernzahl genannt, ist bekannt, daß es mit wachsender Unterkühlung wächst. Da aber der Gleichgewichtspunkt außerordentlich kleiner Kristalle, vor allem der bei der spontanen Kristallisation zuerst sich bildenden Elemente des Raumgitters, der Schmelzpunkt der Elementarkristalle, T_e, etwas tiefer liegen wird als die Gleichgewichtstemperatur großer Massen mit der Schmelze, T_s, so wäre anzunehmen, daß erst von der Temperatur T_e an das spontane Kristallisationsvermögen vom Nullwert ausgehend mit wachsender Unterkühlung ansteigt. Das Temperaturintervall T_s bis T_e würde sich dann als oberstes Gebiet der Unterkühlung von den tiefer liegenden Gebieten unterhalb T_e betreffs des spontanen Kristallisationsvermögens wesentlich unterscheiden, und dieses Gebiet könnte man infolge des Fehlens des spontanen Kristallisationsvermögens mit Ostwald als metastabiles Gebiet bezeichnen. Leider ist die Bezeichnung der Metastabilität auch auf andere Unterkühlungsgebiete übertragen worden,

[1] G. Tammann, Kristallisieren und Schmelzen, S. 131 u. 148.

so daß sie den ihr ursprünglich von OSTWALD gegebenen Sinn eingebüßt hat.

Dies Temperaturintervall des Fehlens des spontanen Kristallisationsvermögens ist wahrscheinlich ganz außerordentlich eng begrenzt, vielleicht erreicht es nicht einmal $^1/_{10}{}^0$.

Definiert man mit OSTWALD das Metastabilitätsgebiet als dasjenige, „in welchem keine andere Ursache als die Berührung mit der anderen Phase die Umwandlung bewirkt“[1], so muß man auch die Frage nach seiner Ausdehnung stellen; zu ihrer Beantwortung muß man aber anders verfahren, als OSTWALD es seinerzeit getan hat, der durch Beobachtungen an Stoffen mit geringem spontanen Kristallisationsvermögen zu einer Auffassung über die Größe dieses Gebietes kam, welche jedenfalls den wirklichen Verhältnissen nicht entspricht.

Man zog auch theoretische Betrachtungen zur Erklärung dieser Auffassung heran, indem man eine weitgehende Analogie annahm zwischen dem Übergang flüssig-kristallin und dem gasförmig-flüssig. Diese in einer Zeit aufgestellte Analogie, als man die Atomistik entbehren zu können glaubte, hat sich als unhaltbar erwiesen[2], und damit fällt auch die theoretische Begründung der metastabilen Zustände. Denn es ist nicht einzusehen, wie ein kontinuierlicher Übergang zwischen dem völlig ungeordneten isotropen und dem geordneten anisotropen Zustand möglich sein sollte.

Eine wesentlich andere Anschauung[3] vom Wesen der Kristallisation baut sich auf rein atomistischer Grundlage auf. Sie führt zu einer Wahrscheinlichkeitstheorie für den Übergang isotrop-anisotrop. Sie trennt den Vorgang der Kristallisation in zwei bis zu einem gewissen Grade voneinander unabhängige Vorgänge: Der erste besteht in einer Änderung der innern Energie des Moleküls, durch welche dasselbe anisotrop wird, der zweite besteht im Einordnen der anisotrop gewordenen Moleküle in das ihrer Anisotropie entsprechende Raumgitter. Beide Vorgänge werden in hohem Maße Wahrscheinlichkeitsfunktionen sein, so daß dadurch der Vorgang des Kristallisierens den Charakter einer solchen ebenfalls in ausgeprägter Weise haben wird. Die Temperatur scheint nur auf den ersten Vorgang

---

[1] W. OSTWALD, *Zeitschr. phys. Chem.* **22** (1897), 302; vgl. Verwandtschaftslehre (2. Aufl.) S. 349.

[2] G. TAMMANN: Zur Thermodynamik des Einstoffsystems, *Göttinger Nachrichten* (1911) und *Ann. d. Phys.* IV, **36** (1911), 1027.

[3] G. TAMMANN: Schmelzwärme, *Göttinger Nachrichten* (1913) und *Z. phys. Chem.* **85** (1913), 273.

einigen Einfluß zu haben. Eine Reihe von experimentellen Befunden, über die im 2. Abschnitt ausführlich berichtet werden wird, weist darauf hin, daß auch in der Schmelze noch anisotrope Moleküle vorhanden sein können. Deren Anzahl nimmt naturgemäß mit der Entfernung der Temperatur der Schmelze vom Schmelzpunkt ab und scheint schließlich gänzlich zu verschwinden. Da nun die bereits anisotropen Moleküle in der Besetzung des Raumgitters gegenüber den noch isotropen den Vorzug haben, wird die Temperatur indirekt die Kristallbildung beeinflussen. Immerhin wird der Temperatureinfluß relativ gering sein.

1. Als wichtigstes und typisches Charakteristikum der auf Wahrscheinlichkeitsursachen beruhenden Kollektivreihen haben die Schwankungen zu gelten, denen die Einzelglieder der Kollektivreihe unterworfen sind, und zwar Schwankungen um einen Mittelwert, die um so größer sind, je kleiner die Anzahl der eine Beobachtung bildenden Einzelereignisse ist, um so kleiner, je mehr Einzelereignisse zu einer Beobachtung gehören. Auf unseren Fall angewandt heißt das: die bei konstanter Temperatur in der Zeiteinheit entstehende Anzahl von Kristallisationszentren, die Kernzahl, ist für verschiedene Versuche verschieden, sie schwankt um einen Mittelwert, der seinerseits erst die für jene Temperatur charakteristische Kernzahl darstellt. Die Schwankungen müssen, prozentual gemessen, um so größer sein, je geringer die Kernzahl im Mittel ist, und um so kleiner, je mehr Kerne durchschnittlich entstehen.

a) Zur Demonstration der Schwankungen in der Kernzahl sei eine Versuchsreihe am Piperonal mitgeteilt, bei welcher die Temperaturen des Überganges kristallin-flüssig, also die, bei welcher die Schmelzung bewirkt wurde, ferner die der Erzeugung der Kerne und die dazu erforderliche Zeit konstant gehalten wurden.

Die Temperatur des Schmelzbades war 50°, die, bei welcher die Kerne entstanden, 25°, die zur Entstehung der Kerne nötige Zeit 0.5 Minuten. Um ein Ineinanderwachsen der Kerne zu verhindern, wurde der Stoff zur Zählung derselben in ein Bad von 35° gebracht. Zwischen je zwei Versuchen kristallisierte der Stoff bei Zimmertemperatur vollständig aus.

Zum Vergleich sind die Einzelereignisse einer typischen Kollektivreihe, deren Einzelereignisse von Wahrscheinlichkeit abhängig sind, mitgeteilt. Wählt man eine solche Reihe von Ereignissen, die nahezu denselben Mittelwert besitzen, den die gefundene Kernzahl am Piperonal hat, so wäre zu erwarten, daß die Ereignisse des gewählten Bei-

Tabelle 1. (Fig. 1.)

Versuchs-Nr.	Kernzahl	Versuchs-Nr.	Kernzahl
1	27	26	17
2	17	27	19
3	25	28	17
4	25	29	16
5	22	30	17
6	20	31	22
7	22	32	18
8	20	33	22
9	14	34	16
10	15	35	21
11	18	36	14
12	19	37	21
13	21	38	26
14	22	39	25
15	25	40	24
16	18	41	19
17	14	42	26
18	18	43	24
19	13	44	18
20	18	45	25
21	11	46	21
22	12	47	24
23	17	48	20
24	13	49	20
25	13	50	21

Mittelwert 19.44.

Tabelle 2. (Fig. 2.)

Augensumme von 6 Würfeln.

Versuchs-Nr.	Augensumme	Versuchs-Nr.	Augensumme
1	17	26	19
2	17	27	17
3	22	28	23
4	22	29	19
5	15	30	22
6	19	31	17
7	19	32	24
8	25	33	19
9	25	34	14
10	18	35	16
11	13	36	20
12	24	37	23
13	25	38	23
14	13	39	12
15	19	40	20
16	17	41	17
17	27	42	25
18	17	43	13
19	10	44	21
20	24	45	22
21	14	46	18
22	16	47	20
23	22	48	25
24	23	49	17
25	19	50	18

Mittelwert 19.40.

spiels in derselben Weise um einen Mittelwert schwanken, wie die Kernzahlen des Piperonals, wenn deren Schwankungen lediglich dadurch bedingt sind, daß die Kernzahl ein dem Zufall unterworfenes Ereignis darstellt. Als Kollektivreihe von Ereignissen wurden 50

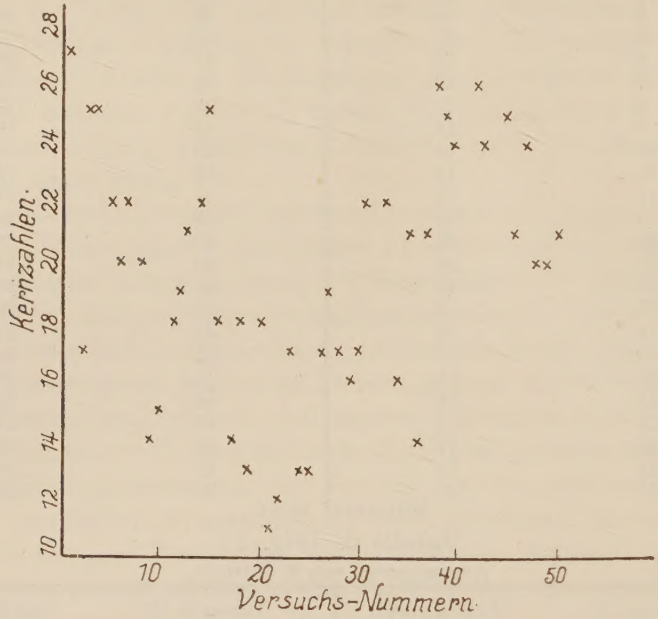

Fig. 1.

Würfelungen mit je 6 Würfeln gewählt und die Summe der bei jedem Wurf geworfenen Augen gebildet, da der Mittelwert dieser Augensummen, 19.40, dem Mittelwert der Kernzahl des Piperonals bei obigen 50 Versuchen, 19.44, nahe kommt.

Dieselben Reihen veranschaulichen die Fig. 1 und 2, aus denen man deutlich die große Ähnlichkeit beider Versuchsreihen erkennt:

Die höchste vorkommende Kernzahl ist 27, die höchste Augensumme ist ebenfalls 27; die geringste Kernzahl ist 11, die kleinste Augensumme 10. Die Verteilung der Kernzahlen und Augensummen gibt Tabelle 3.

Die Anzahl gleicher Abweichungen ist am größten in der Nähe des Mittelwertes, am kleinsten an den Extremwerten der Abweichungen. In beiden Versuchsreihen liegen im mittleren Drittel der Abweichungen 25, auf die äußeren Drittel entfallen also insgesamt nur 50% aller Abweichungen. Ferner entfallen auf dasjenige Extremwertdrittel, in dem die hohen Kernzahlen bzw. Augensummen liegen, 16 bzw.

18 Abweichungswerte, in dem Drittel der geringen Kernzahlen bzw. Augensummen liegen nur 9 bzw. 7 Werte. Mit anderen Worten: die Schwankungen unter den niederen Kern- und Augenzahlen sind beträchtlicher als unter den hohen.

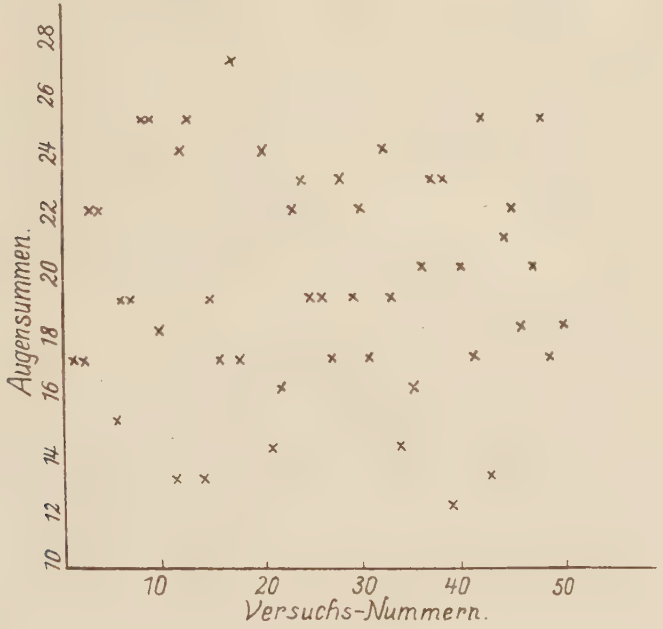

Fig. 2.

Tabelle 3.

Kernzahl	Anzahl	Summe von je 6 Versuchen	Augensumme	Anzahl	Summe von je 6 Versuchen
10	0		10	1	
11	1		11	0	
12	1	9	12	1	7
13	3		13	2	
14	3		14	2	
15	1		15	1	
16	2		16	2	
17	5		17	9	
18	6	25	18	3	25
19	3		19	7	
20	4		20	3	
21	5		21	1	
22	5		22	5	
23	0		23	4	
24	3	16	24	3	18
25	5		25	5	
26	2		26	0	
27	1		27	1	

Für diese beiden Reihen von Versuchen bestimmt sich der mittlere Fehler der einzelnen Messung aus der Formel

$$\varepsilon = \pm \sqrt{\frac{S}{n-1}},$$

worin S die Summe der Fehlerquadrate, n die Anzahl der Versuche ist, wie folgt:

Mittlerer Fehler der Kernzahlen $\varepsilon_K = \pm 4.12$
Mittlerer Fehler der Augensummen $\varepsilon_A = \pm 3.90$

Auch diese Werte liegen nahe beieinander. Der wahrscheinlichste Fehler, $^2/_3\,\varepsilon$, ist für die Kernzahlen $\pm$ 2.75. Die ihm am nächsten kommenden Werte + 2.6 und − 2.4 bilden zusammen 20% aller Fehler. Bei den Augensummen ist der wahrscheinlichste Fehler $\pm$ 2.6. Die ihm entsprechenden Werte + 2.6 und − 2.4 liefern zusammen 28% aller Fehler.

Man darf also behaupten, daß zwischen diesen beiden Versuchsreihen eine weitgehende Ähnlichkeit besteht.

b) Die zweite Forderung der Wahrscheinlichkeitstheorie lautet dahin, daß die Schwankungen in den Einzelbeobachtungen prozentual um so größer sein sollen, je geringer die Kernzahl ist und umgekehrt. Um diese Frage zu prüfen, wurden verschiedene Mengen Piperonal (in der Tabelle mit I und II bezeichnet) in Kapillarröhren unter gleichen Umständen untersucht. Der Stoff wurde bei 50° aufgeschmolzen und die bei 30° nach 50 Sekunden entstandenen Kerne gezählt. Sie sind in Tabelle 4 aufgeführt. Die Tabelle beweist, daß auch diese Forderung erfüllt ist. Man erkennt, daß die Abweichungen der einzelnen Versuche vom Mittelwert bei einer Kernzahl von 18 einen Durchschnittswert von 16% haben; bei 33 Kernen im Mittel betragen die Abweichungen nur 3% und ändern sich weniger als im ersten Fall.

Tabelle 4.

Versuchs-Nr.	I.		II.	
	Kernzahl	Abweichung	Kernzahl	Abweichung
1	19	+ 6.7%	32	—3%
2	15	—16	33	± 0
3	13	—27	32	—3
4	18	+ 1	34	+ 3
5	23	+ 29	32	—3
6	22	+ 23.6	34	+ 3
7	15	—15.7	35	+ 6
8	18	+ 1	34	+ 3
9	14	—21.4	32	—3
10	21	+ 18	32	—3
Mittel	17.8	15.9%	33.0	3%

Hiermit ist der Beweis erbracht, daß die Anzahl der Kristallisationszentren den Gesetzen der Wahrscheinlichkeit unterliegt.

2. Bestände ein metastabiles Gebiet in der Ausdehnung, wie Ostwald sie annimmt, so müßte sich ein Temperaturpunkt auffinden lassen, in dem die Kernzahl unstetig wird, wo sie von endlichen Werten unvermittelt zu Null herabsinkt. Die folgenden Tabellen zeigen, daß in dem Temperaturgebiet, in welchem bisher eine Messung der Kernzahl möglich war, sich keine Unstetigkeitsstelle befindet, daß auch kein Hinweis auf eine solche vorhanden ist, vielmehr die Kernzahl ganz im Sinne der Wahrscheinlichkeitstheorie stetig zu immer tieferen Werten herabsinkt. Um die Kernzahl auch in Gebiete verfolgen zu können, in denen sie sehr geringe Werte annimmt, wurde einerseits die Versuchszeit stark verlängert, andererseits mit größeren Mengen von 5—30 g gearbeitet. Diese Mengen wurden in platte Fläschchen gefüllt, weil diese Form der Gefäße einerseits den Temperaturausgleich schnell erfolgen ließ, andererseits die Zählung der Kristallisationszentren erleichterte. Die Theorie fordert, daß die Anzahl entstehender Kristallisationszentren proportional mit der Masse zunimmt. Es scheint jedoch, daß die Anzahl der Kerne nicht lediglich eine Funktion der Masse ist, sondern in hohem Maße von der Oberfläche abhängt, sei es nun, daß in der Oberflächenschicht die Bedingungen für die Bildung der Kerne besonders günstig sind, sei es, daß lediglich ein Einfluß der Gefäßwand vorliegt. Jedenfalls nahm stets, wenn die Oberfläche nicht proportional mit der Masse vergrößert wurde, die Kernzahl viel weniger als proportional mit der Masse zu. Dies, wie vielleicht auch andere Einflüsse, bewirkte, daß in einzelnen Fällen die Kernzahl sogar mit wachsender Masse abnahm.

Tabelle 5.

Allylthioharnstoff, Thiosinamin, Schmelzpunkt 74°, 5 g. Die Kerne entstanden bei t^0 in x Minuten.

t^0	x Min.	Kernzahl
40°	5	5
	10	8
45°	5	1
	10	3
50°	10	0
	15	2
	20	4
60°	15	1
	20	1

Reduziert man unter Voraussetzung von Proportionalität zwischen Unterkühlungszeit und Kernzahl diese Beobachtungen auf eine Entstehungszeit der Kerne von 20 Minuten, so erhält man:

Tabelle 6.

Unterkühlungstemperatur	Kernzahl
40°	18
45°	5
50°	4
60°	1

3. Oft verhindert die hohe Kristallisationsgeschwindigkeit eine direkte Messung der Kernzahl. In diesem Fall kann man jedoch durch

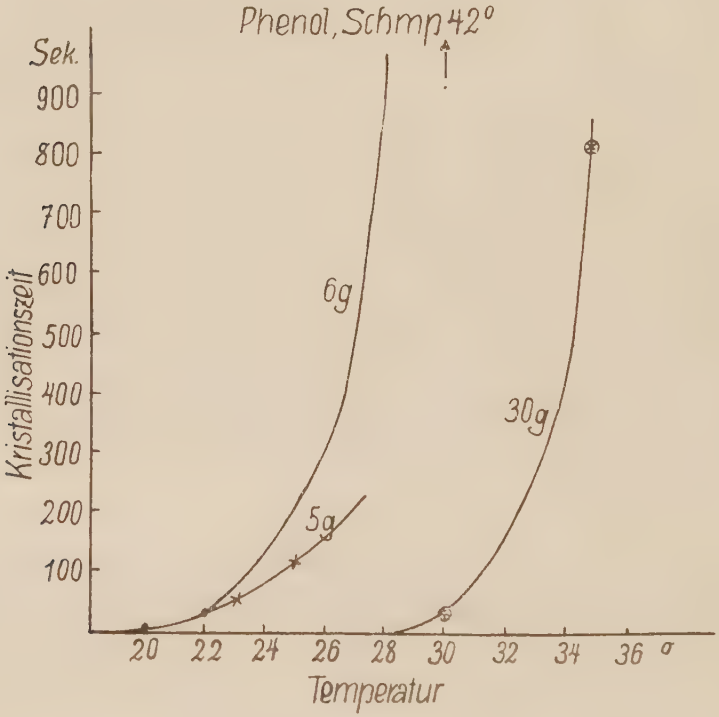

Fig. 3.

Messung der Zeit bis zum Erscheinen des ersten Kernes (in den Tabellen als Kristallisationszeit bezeichnet) einen Schluß auf die Kernzahl ziehen. Ist nämlich x die durchschnittliche Kernzahl pro Minute, so ist $1/x$ die durchschnittliche Zeit in Minuten, die bis zum Auftreten

des ersten Kernes verstreicht. Sinkt die Kernzahl, so steigt die Zeit und umgekehrt. Besonders in dem Gebiet, in welchem die Kernzahl rasch zu hohen Werten ansteigt, muß die Zeit bis zum Erscheinen des ersten Kernes rasch zu geringen Werten absinken. Eine Unstetigkeit darf aber auch in dieser Funktion nicht auftreten. Das starke Ansteigen der Zeit bis zur Bildung des ersten Kernes bei Annäherung der Temperatur an den Schmelzpunkt wird in den nachstehenden Tabellen und den entsprechenden Kurven der Fig. 3 deutlich. Andererseits zeigen sich auch hier die für kleine Kernzahlen charakteristischen starken Schwankungen in den Einzelwerten.

Tabelle 7.

Phenol, Schmelzpunkt 42°, 5 g.

Entstehungstemperatur der Kerne	Kristallisationszeit in Sek. Einzelwerte	Mittel
21°	6 3 7 6 4 5 8	5.6
23°	53 60 36 67	54
25°	115 75 91 271 420	114

Tabelle 8.

Phenol, 6 g.

Entstehungstemperatur der Kerne	Kristallisationszeit in Sek. Einzelwerte	Mittel
20°	14 11 17 15 15	13.4
	13 12 14 11 12	
22°	60 105 45 36 22	38.8
	30 29 20 21 20	
26°	300 100 194	322
	440 82 814	
30°	120 1620 840	2810
	4200 5580 4500	

Tabelle 9.

Phenol, 30 g.

Entstehungstemperatur der Kerne	Kristallisationszeit in Sek. Einzelwerte	Mittel
30°	40 30 30 32	33
35°	840 420 780 1320	820

Gerade diese Messungen am Phenol beanspruchen besonderes Interesse, weil bei diesem Stoff nach Ostwald[1] die metastabile Grenze etwas oberhalb 24° liegen soll. Von einer Unstetigkeit der Kernzahl an dieser Stelle kann jedoch keine Rede sein, wohl aber nimmt zwischen 22° und 30° die Zeit bis zum Erscheinen des ersten Kernes rasch hohe Werte an.

Im Gebiet geringer Kernzahlen untersucht wurden ferner: Betol, Vanillin, Piperonal, Stearinsäure, Laurinsäure, Naphthalin, die alle im wesentlichen dieselben Kurvenformen wie das Phenol ergaben. Eine für die Schwankungen der Zeit bis zum Auftreten des ersten Kernes typische Versuchsreihe sei noch mitgeteilt. Nach Ostwalds Angaben kristallisierte Salol, dessen Menge nicht näher angegeben ist, in einem Falle nach vierwöchentlichem Stehen bei Zimmertemperatur nicht spontan. Daß trotzdem das spontane Kristallisationsvermögen des Salols bei diesen Temperaturen nicht Null ist, zeigt die nachstehende Tabelle. Die dabei verwendete Substanzmenge betrug 5 g.

Tabelle 10.

Salol, Schmelzpunkt: 42—42.55°, 5 g.
Versuchstemperatur etwa 20°.

Versuchs-Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Kristallisationszeit in Stunden	21	8	18	114	7	47	72	720	293	21

Was für Stoffe mit geringer Kernzahl gilt, behält seine Gültigkeit auch dann, wenn die Anzahl der Kristallisationszentren schon in der Nähe des Schmelzpunktes beträchtliche Werte erreicht. Auch dann treten die Schwankungen in den Einzelresultaten auf, auch hier sind sie um so größer, je geringer die Kernzahl ist. Im Einklang damit zeigt sich die allmähliche Abnahme der Zeit bis zum Erscheinen des ersten Kernes. Ich führe als Beispiel für diesen Fall die Laurinsäure an, deren spontanes Kristallisationsvermögen bis zu einer Temperatur von 42.8° beobachtet werden konnte. Diese Temperatur entspricht einer Unterkühlung von 0.4—0.8°. Das Präparat, dessen Temperatur mittels Thermoelementes ermittelt wurde, begann bei 43.2° zu schmelzen. Die letzten Reste schmolzen bei 43.6°.

Man erkennt deutlich die geschilderten Gesetzmäßigkeiten.

4. Anknüpfend an diese Beobachtungsreihe wurden einige Versuche unternommen in der Absicht, die Kernzahlen so nahe als mög-

[1] *Z. phys. Chem.* **22** (1897), 301.

Tabelle 11.

Laurinsäure, schmolz von 43.2° bis 43.6°, 1 g.

Entstehungstemperatur der Kerne	Kristallisationszeit in Sek. Einzelwerte	Mittel
39.00°	—	1
39.25°	—	1.25
39.50°	—	1.5
39.75°	—	2.0
40.00°	—	2.5
40.25°	—	3.0
40.50°	—	3.0
40.75°	—	3.5
41.00°	—	3.5
41.25°	—	4.0
41.50°	—	5.5
41.75°	7 8 9 9 9	8.4
42.00°	9 9 12 9 10 10	10.0
42.25°	15 13 20 18 21 16 23	18.0
42.40°	24 27	26
42.60°	—	95
42.70°	—	120
42.80°	—	1200

lich an den Schmelzpunkt heran zu verfolgen. Die oben eingehend dargelegte Möglichkeit der Existenz einer Gleichgewichtstemperatur zwischen Elementarkristall und Schmelze unterhalb des Schmelzpunktes größerer Massen müßte sich auf diesem Wege prüfen lassen. Jedenfalls kann man auf diese Weise obere Grenzen für das Unterkühlungsgebiet $T_s—T_e$ gewinnen. Der Größenordnung nach dürften diese Gebiete gleich sein, während sie aber untereinander deutliche Unterschiede zeigen werden. Die obigen Experimente setzen zunächst für Laurinsäure die obere Grenze des Gebietes $T_s—T_e$ auf 0.8° fest.

Versuche, auch bei anderen Stoffen die Kernzahl bis in die nächste Nähe des Schmelzpunktes zu verfolgen, scheiterten daran, daß stets schon einige Grad unterhalb des Schmelzpunktes das spontane Kristallisationsvermögen so geringe Werte aufwies, daß ein Kern innerhalb der zur Verfügung stehenden Zeit nicht beobachtet werden konnte.

So ließen sich die als gut kristallisierend geltenden Stoffe Naphthalin, Sorbinsäure und Sebacinsäure $^1/_2$ Stunde lang auf Unterkühlungen von 5° bzw. 6° bzw. 10° halten.

Man kann sich fragen, wie es möglich war, ein metastabiles Gebiet in solcher Ausdehnung anzunehmen, wie das bei verschiedenen Autoren der Fall ist. Auch auf diese Frage geben die angeführten

Messungen Antwort. Es läßt sich stets ein Unterkühlungsgebiet angeben, in dem bei nicht zu langsamer Abkühlung ein Stoff nicht kristallisiert. Es ist auch stets eine Grenze feststellbar, bei der die Kristallisation innerhalb gewisser Zeit immer eintritt, eine Grenze also, unterhalb deren der Stoff im kristallisierten Zustand realisiert werden kann. Diese Grenze der Realisierbarkeit des Kristallzustandes ist in der Kernzahlkurve gleichbedeutend mit dem Gebiet des starken Ansteigens der Kernzahl. Sie ist aber eben deshalb auch abhängig von der Kernzahl; mit dem Anwachsen dieser Größe, wie man es z. B. durch Beimengungen erreichen kann, rückt sie zu höheren Temperaturen. Ebenso liegt sie bei verschiedenen Temperaturen, je nachdem man die Zeit bemißt, innerhalb deren das Eintreten der Kristallisation erfolgen soll. Diese Grenze (die Realisationskurve des kristallisierten Zustandes im Zustandsfeld) ist also wesentlich verschieden von einer metastabilen Grenze, ist jedoch häufig[1] als solche angesprochen worden.

6. Nachdem alle Versuche einer direkten Bestimmung der metastabilen Grenze mißglückt waren, glaubte man, eine Reihe von Erscheinungen zum Beweise ihrer Existenz heranziehen zu können. In der Hauptsache sind zwei Erscheinungen in diesem Sinne gedeutet:

1. die Liesegangschen Ringe in übersättigten Lösungen und
2. das Verhalten des Brechungsindex erkaltender Lösungen.

1. Die Liesegangschen Ringe[2] könnten, wie sich zeigen läßt, nur dann als Existenzbeweis für ein Metastabilitätsgebiet angesehen werden, wenn ihre Begrenzung nach der übersättigten Lösung hin eine senkrechte Fläche wäre. Da es sich aber bei diesen Ringen stets um wellige Erhebungen handelt, ist die Zurückführung der ganzen Erscheinung auf Metastabilität unzulässig.

2. Nach den Untersuchungen von Miers und Isaac[3] erreicht der Brechungsindex kristallisierender Lösungen in dem Augenblick ein Maximum, in dem lebhafte Ausscheidung kristallisierten Stoffes auftritt. Für unterkühlte Schmelzen tritt dagegen kein Maximum auf. Merkwürdigerweise übersah man, daß dies Verhalten des Brechungsindex vorauszusehen war: der Index nimmt mit fallender Temperatur zunächst zu, bis die Sättigungstemperatur erreicht ist. Tritt hier Ausscheidung kristallisierten Stoffes ein, so sinkt die Konzentration

[1] Z. B. Ostwald, *Z. phys. Chem.* **22** (1897), 301; B. Moore, *ebendaselbst*, **12** (1893), 553; G. Jaffé, *ebendaselbst* **43** (1903), 568.

[2] Vgl. Ostwald, *Lehrbuch.* I. 777.

[3] Miers und Isaac, *Journal of the Chem. Soc.* **89** I (1906), 419.

rasch mit abnehmender Temperatur, weshalb auch der Index schnell zu tieferen Werten fällt. Tritt jedoch die Flüssigkeit in das Gebiet übersättigter Zustände ein, so steigt auch jenseits der Sättigungstemperatur der Index weiter an, bis an einem bestimmten Punkt die Ausscheidung von Kristallen beginnt und mit ihr der Indexwert sinkt. Die Temperatur des Ausscheidungsbeginns der Kristallphase ist eine Realisierbarkeitstemperatur analog der bei unterkühlten Flüssigkeiten und hat genau dieselben Eigenschaften wie diese, kann also gleichfalls nicht als Metastabilitätsgrenze angesprochen werden.

Eines fundamentalen Unterschiedes zwischen dem Verhalten kristallisierender Schmelzen und kristallisierender Lösungen sei noch Erwähnung getan, da dessen Vernachlässigung leicht zu fehlerhaften Deutungen der an Lösungen erhaltenen Resultate führen kann und geführt hat. Ist in einer unterkühlten Flüssigkeit die Kristallisation in irgendeiner Weise eingeleitet, so schreitet sie mit konstanter Geschwindigkeit fort. Nicht so in Lösungen. Wenn hier kristallisierter Stoff ausfällt, umgibt sich jeder Kristall mit einer Schicht gesättigter Lösung, die das Herantreten weiteren übersättigten Materials verhindert oder wenigstens sehr verlangsamt. Daher können Kristalle mit übersättigter Lösung tagelang in Berührung bleiben, ohne daß sich der Bodenkörper so vermehrt, wie es dem Grade der Übersättigung entspricht. Die fehlerhafte Ansicht, daß mit Bodenkörper unter allen Umständen nur gesättigte Lösung in Berührung sein könne, nie aber übersättigte, hat manche Autoren veranlaßt, mit unzuverlässigen Verallgemeinerungen der für Flüssigkeiten geltenden Gesetze zu arbeiten.

Es ist demnach bisher in keinem Falle gelungen, die Existenz eines metastabilen Gebietes in Unterkühlungen unterhalb der oben definierten Schmelztemperatur des Elementarkristalls nachzuweisen. Dagegen konnte die Wahrscheinlichkeitstheorie für den Übergang flüssig-kristallin in allen ihren Folgerungen experimentell bestätigt werden.

II. Der Einfluß der Temperatur der Schmelze auf die Zahl der bei nachträglicher Unterkühlung entstehenden Kristallisationszentren.

Das Studium der Schmelzwärme[1] führte zu dem Resultat, daß sich die Kristallisation in zwei bis zu einem gewissen Grade voneinander unabhängigen Vorgängen vollzieht. Im Gegensatz zum Ver-

[1] G. Tammann: Schmelzwärme, *Göttinger Nachrichten* 1913 und *Z. phys. Chemie* **85**, 273.

dampfungsprozesse spielen hierbei die innere und die äußere Arbeit nur eine untergeordnete Rolle. Der Energieumsatz entfällt vielmehr zum größten Teil auf

1. das Anisotropwerden der Moleküle und dann noch auf
2. das Einordnen dieser anisotropen Moleküle in die Punkte des Raumgitters, das dem jeweiligen Kristallsystem entspricht.

Durch dieses Eintreten in die Punkte des Raumgitters entsteht der Elementarkristall, dessen Moleküle ihren Schwingungszustand durch Resonanz den isotropen Molekülen mitteilen, wodurch das Weiterwachsen der Kristalle bedingt wird.

Das Einordnen der anisotrop gewordenen Moleküle in das Raumgitter ist nur unterhalb des Schmelzpunktes der Elementarkristalle möglich, dagegen könnten die anisotropen Moleküle wohl bereits in der Schmelze oberhalb des Schmelzpunktes vorhanden sein. Allerdings würde ihre Zahl gegenüber den isotropen Molekülen außerordentlich klein sein müssen. Man hätte demnach eine Schmelze anzusprechen als ein Gemisch von sehr vielen isotropen und sehr wenigen anisotropen Molekülen.

Es ist nicht anzunehmen, daß es sich bei Temperaturen oberhalb des Schmelzpunktes um ein Gleichgewicht der anisotropen Moleküle mit den isotropen handelt. Denn wohl ist an einem Übergang anisotroper Moleküle in isotrope nicht zu zweifeln, dagegen ist es sehr unwahrscheinlich, daß die umgekehrte Reaktion auch bei diesen Temperaturen stattfinden kann. Diese Frage kann, wie wir später sehen werden, auch direkt experimentell entschieden werden.

Die Annahme anisotroper Moleküle oberhalb der Schmelztemperatur involviert natürlich nicht die Vermutung, daß in den isotropen Schmelzen eine Anisotropie optisch zu entdecken wäre, denn erstens ist die Anzahl der anisotropen Moleküle sicher ganz außerordentlich gering, und zweitens führen sie ebenso wie die isotropen Moleküle in der Schmelze wahrscheinlich rotatorische Bewegungen aus.

Die Messung des spontanen Kristallisationsvermögens kann über die Existenz der anisotropen Moleküle in den Schmelzen entscheiden. Die anisotropen Moleküle werden nämlich, so gering ihre Zahl auch sein mag, das spontane Kristallisationsvermögen erhöhen, da sie zur Einordnung in das Raumgitter bereits vorgebildet sind. Damit ist natürlich nicht gesagt, daß sich nun alle etwa vorhandenen anisotropen Moleküle als erste in das Kristallgitter einordnen. Vielmehr wird auch bei ihnen die Beteiligung an der Bildung der Elementarkristalle von günstigen Konstellationen in weitgehendem Maße abhängen, so daß man also zwischen einer Änderung des spontanen

Kristallisationsvermögens und der Anzahl der anisotropen Moleküle in der Schmelze bestenfalls Proportionalität erwarten kann.

Bringt man also eine Schmelze auf verschiedene Temperaturen und erzeugt dann durch Abkühlung auf ein und dieselbe bestimmte Temperatur Kristallisationszentren, so muß deren Zahl um so größer sein, je niedriger die Temperatur war, welcher die Schmelze vor der Kristallisation ausgesetzt wurde, um so kleiner, bei je höherer Temperatur sich die Schmelze befand. Hierbei ist die Annahme gemacht, daß die Zeit bis zum Verschwinden der anisotropen Moleküle in der Schmelze bei ihrer Erwärmung über die Schmelztemperatur im Vergleich zur Erwärmungszeit der Schmelze nicht zu klein ist. Sowohl die Zahl der anisotropen Moleküle pro Grammolekül bei ein und derselben Temperaturerhöhung über den Schmelzpunkt als auch die Geschwindigkeit des Überganges in die isotropen Moleküle werden aller Wahrscheinlichkeit nach von der Natur des Stoffes in hohem Maße abhängen

Die Frage nach dem Vorhandensein anisotroper Moleküle in der Schmelze oberhalb der Schmelztemperatur suchte ich zuerst beim Piperonal zu entscheiden, da dieser Stoff eine recht konstante Zahl von Kristallisationszentren aufweist. Das Piperonal wurde in Kapillarröhrchen gesogen, die dann beiderseits zugeschmolzen wurden. Der Stoff in diesen Röhrchen wurde zunächst bei 40° geschmolzen und dann noch einige Zeit bei verschiedenen bestimmten Temperaturen gehalten, bei ein und derselben Temperatur unterkühlt und die nach bestimmter Zeit entstandenen Kerne gezählt. Es wurden stets mehrere Röhrchen (I—V) gleichzeitig untersucht, um von eventuellen individuellen Einflüssen möglichst unabhängig zu sein. Ferner wurden verschiedene Stoffmengen angewandt, und zwar enthielten die Röhrchen angenähert folgende Mengen:

Rohr I	0.13 g
Rohr II	0.07 g
Rohr III	0.04 g
Rohr IV	0.08 g
Rohr V	0.14 g .

Um ein Zusammenwachsen der entstandenen Kerne zu vermeiden, wurden die Röhrchen zur Zählung der Kristallisationszentren schließlich auf 35° gebracht, wo einerseits die Kristallisationsgeschwindigkeit einen für die Zählung günstigen Wert hat, andererseits in der zur Zählung erforderlichen Zeit keine neuen Kerne entstehen. Um Mittelwerte zu gewinnen, wurden stets zehn gleiche Versuche vereinigt. Die Resultate finden sich in den Tabellen 12 und 13.

Tabelle 12.

Piperonal, Schmelzpunkt: 37°.

Der ursprünglich kristallisierte Stoff wurde je eine Minute lang in Bäder von der Temperatur 40°, 50°, 60°, 65° und 70° gebracht, wobei er in etwa einer halben Minute schmolz. Darauf kam er eine halbe Minute in ein Bad von 24.3° und schließlich wurden im Bade von 35° die entstandenen Kerme gezählt.

40°.

Versuchs-Nr.	Kernzahl im Rohr		
	I.	II.	III.
1	26	14	8
2	25	19	9
3	26	17	10
4	24	16	7
5	27	17	11
6	26	16	11
7	29	16	11
8	29	16	10
9	27	17	9
10	29	17	11
Mittel	26.8	16.5	9.7

60°.

Versuchs-Nr.	Kernzahl im Rohr		
	I.	II.	III.
1	10	6	3
2	8	5	3
3	8	5	4
4	7	5	3
5	7	4	4
6	7	5	4
7	8	6	4
8	10	7	5
9	10	6	4
10	9	5	3
Mittel	8.4	5.4	3.7

50°.

Versuchs-Nr.	Kernzahl im Rohr.		
	I.	II.	III.
1	25	15	6
2	20	14	5
3	20	12	6
4	19	13	7
5	19	14	8
6	19	14	8
7	21	14	7
8	23	13	8
9	23	14	8
10	24	14	7
Mittel	21.3	13.7	7.0

65°.

Versuchs-Nr.	Kernzahl im Rohr		
	I.	II.	III.
1	4	3	2
2	6	5	3
3	5	2	2
4	7	4	2
5	6	3	1
6	5	2	2
7	8	2	2
8	5	3	2
9	4	2	1
10	7	4	1
Mittel	5.7	3.0	1.8

70°.

Versuchs-Nr.	Kernzahl im Rohr		
	I.	II.	III.
1	5	1	1
2	5	2	3
3	6	3	1
4	5	2	2
5	4	3	3
6	3	1	1
7	3	2	1
8	4	1	1
9	5	2	1
10	4	3	2
Mittel	4.4	2.0	1.6

Zusammenstellung.

Temperatur der Schmelze vor der Unterkühlung	Kernzahlen I.	II.	III.	Kontrollkernzahlen I.	II.	III.
40°	26.8	16.5	9.7			
50°	21.3	13.7	7.0			
40°				26.6	16.6	8.6
60°	8.4	5.4	3.7			
40°				27.4	19.5	10.8
65°	5.7	3.0	1.8			
40°				26.0	14.0	8.0
70°	4.4	2.0	1.6			

Zwischen je zwei Versuchen bei verschiedenen Temperaturen nach dem Aufschmelzen wurde eine Versuchsreihe angestellt, bei welcher bei 40° aufgeschmolzen wurde. Aus den bei diesen Kontrollversuchen gefundenen Zahlen (vgl. Zusammenstellung in Tabelle 12) ist zu ersehen, daß sich während der ganzen Versuchsreihe die Kernzahl in den einzelnen Röhren nicht wesentlich geändert hat. Damit ist erwiesen, daß die Abnahme der Kernzahl mit der Erhöhung der Temperatur, welche die Schmelze vor der Entstehung der Kerne inne hatte, nicht durch Zersetzung des Stoffes bedingt war.

Zur Bestätigung der erhaltenen Resultate wurde mit einer durch Umkristallisation gereinigten Stoffmenge eine weitere Versuchsreihe ausgeführt, welche zu denselben Resultaten führte.

Tabelle 13.

Piperonal, Rohr IV und V. Der kristallisierte Stoff wurde je eine Minute lang in Bäder von 40°, 50°, 55° und 60° gebracht, wobei er schmolz, dann eine Minute auf 29.5° unterkühlt, und schließlich wurden im Bade von 35° die entstandenen Kerne gezählt.

40°.

Versuchs-Nr.	Kernzahl im Rohr IV.	V.
1	18	36
2	19	37
3	20	—
4	20	36
5	24	38
6	23	35
7	24	40
8	25	40
9	19	37
10	19	34
Mittel	21.1	33.3

50°.

Versuchs-Nr.	Kernzahl im Rohr IV.	V.
1	4	8
2	5	11
3	6	11
4	5	12
5	3	8
6	7	12
7	4	14
8	5	13
9	8	15
10	8	13
Mittel	5.5	11.7

55°.

Versuchs-Nr.	Kernzahl im Rohr IV.	V.
1	2	12
2	3	10
3	3	7
4	4	6
5	4	6
6	5	7
7	3	8
8	5	8
9	5	9
10	4	9
Mittel	3.8	10.2

60°.

Versuchs-Nr.	Kernzahl im Rohr IV.	V.
1	5	8
2	3	6
3	3	6
4	2	7
5	3	5
6	3	4
7	2	6
8	3	6
9	2	5
10	3	5
Mittel	2.9	5.8

Zusammenstellung.

Temperatur der Schmelze vor der Unterkühlung		Kernzahlen in IV.	V.	Kontrollkernzahlen in IV.	V.
40°		21.1	33.3		
50°		5.5	11.7		
	40°			21.0	35.4
55°		3.8	10.2		
	40°			19.2	31.4
60°		2.9	5.8		

Zwischen je zwei Versuchen, bei denen die Temperatur der Schmelze vor der Unterkühlung mehr als 40° betrug, wurde auch hier ein Kontrollversuch mit einer Badtemperatur von 40° eingeschaltet. Diese Kontrollversuche ergaben wie in Tabelle 12, daß sich während der ganzen Versuchsdauer die Kernzahl des Piperonals nicht wesentlich änderte. Die Kernzahlwerte, die bei den Kontrollversuchen erhalten wurden, sind in der Zusammenstellung aufgeführt.

In der Fig. 4 sind für die beiden Versuchsreihen die gefundenen Kernzahlen in Abhängigkeit von der Temperatur, welche vor ihrer Entstehung in der Schmelze fast dieselbe Zeit lang geherrscht hat, graphisch dargestellt. Man sieht, daß mit steigender Temperatur die Kernzahl abnimmt, und zwar etwas langsamer bei höherer Temperatur als bei tieferer. Es entsteht die Frage, ob die Zeiten, während deren die Schmelze die Temperaturen vom Schmelzpunkt 37° bis zu den auf der Abszisse angegebenen Werten durchlief, dieselben waren. Bringt man das Rohr mit dem kristallisierten Stoff von Zimmertemperatur in das Bad von 40°, so dauert das Aufschmelzen des Stoffes etwa $^1/_2$ Minute, bei höheren Temperaturen des Bades kürzere Zeit, und wenn diese Zeitdifferenz angenähert gleich ist der Zeit, welche zur Erwärmung des Rohrinhaltes von 40° auf die höhere

Temperatur notwendig ist, so würde die Zeit, während welcher die Schmelze auf 40°, 50° usw. erhitzt war, angenähert dieselbe sein, nämlich etwa $^1/_2$ Minute. In der Natur der Sache liegt es, daß bei Versuchen, bei denen ein und dieselbe Menge des Stoffes auf verschiedene Temperaturen gebracht wird, die Zeiten während des Temperaturanstieges bei Erwärmung auf verschiedene Temperaturen nicht miteinander verglichen werden können. Man kann also, wenn man auch bemüht war, den Stoff gleiche Zeiten lang derselben Tem-

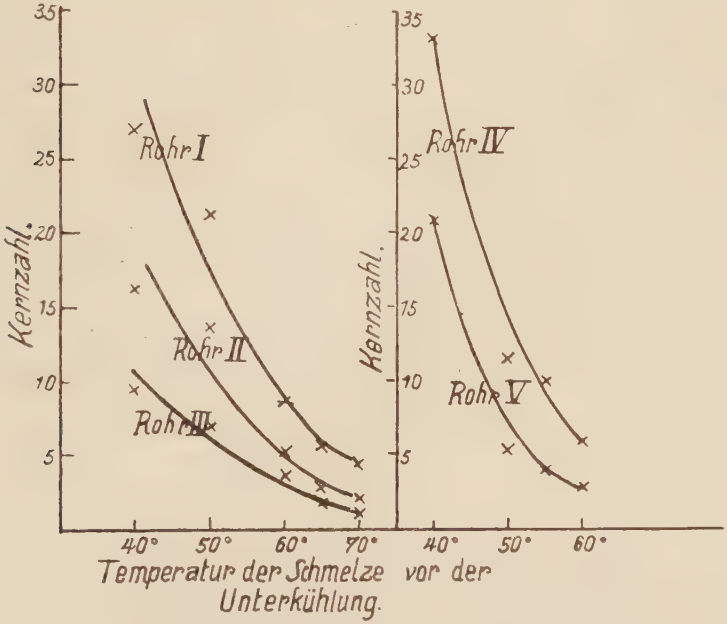

Fig. 4a. Fig. 4b.

peratur zu exponieren, nicht behaupten, daß er wirklich gleiche Zeit lang verschiedenen konstanten Temperaturen ausgesetzt war. Infolgedessen kann man gleichfalls nicht behaupten, daß die Zahl der Kerne mit zunehmender Temperatur der Schmelze verlangsamt abnimmt. Es wäre auch möglich, daß, wenn man die Zeiten ermitteln könnte, während welcher gleiche Temperatur in der Schmelze geherrscht hat, die Krümmung der Kurven in Fig. 4 die umgekehrte der gefundenen wäre.

Jedenfalls muß man aus der Abnahme der Kernzahl mit der Temperatur, auf welche die Schmelze vor der Erzeugung der Kerne gebracht worden war, schließen, daß die Zahl der anisotropen Mole-

küle in der Schmelze bei steigender Temperatur schnell abnimmt, und daß die Zahl der Kerne, welche nach Entfernung der anisotropen Moleküle aus der Schmelze durch hinreichende Temperatursteigerung entstehen können, sehr klein sein wird.

Die Kernzahlen in den verschiedenen Röhren sind verschieden, da die Röhren die oben angegebenen ungleichen Stoffmengen enthielten. Rechnet man die Kernzahlen auf 1 g Stoff um, so erhält man nahezu dieselben Werte für die drei Röhren des ersten Versuches, nämlich

bei	40°	206	236	242	Mittel 228
„	50°	164	175	196	„ 178
„	60°	65	67	92	„ 75
„	65°	44	43	44	„ 44
„	70°	34	29	35	„ 33

Kerne pro Gramm Stoff.

Dagegen stimmen für den zweiten Versuch die auf 1 g Stoff reduzierten Kernzahlen nicht so überein, was vielleicht darauf beruht, daß in diesem Falle aus unübersehbaren Gründen zur Bestimmung eines hinreichend genauen Mittelwertes zehn Einzelversuche nicht genügten. Die hier für 1 g Piperonal erhaltenen Kernzahlen sind:

bei	40°	264	und	238,
„	50°	69	„	83,
„	55°	47	„	73,
„	60°	36	„	41.

Am weitesten von Gleichheit entfernt sind die Werte für eine Temperatur der Schmelze vor der Unterkühlung von 50° und 55°.

In den Kurven Fig. 4*a* kommt die annähernde Gleichheit der auf ein Gramm Piperonal bezogenen Kernzahlen dadurch zum Ausdruck, daß das Verhältnis der drei Ordinaten für alle Abszissenwerte konstant ist. Dagegen deutet die fast völlige Parallelität der Kurven Fig. 4*b* darauf hin, daß bei diesen die Werte der Kernzahl für 1 g Piperonal verschieden sind.

Wenn, wie oben angenommen wurde, oberhalb der Schmelztemperatur ein Übergang anisotroper in isotrope Moleküle, dagegen nicht der entgegengesetzte Übergang isotroper in anisotrope Moleküle stattfinden kann, so muß, der kinetischen Natur des Temperaturgleichgewichtes entsprechend, eine allmähliche Abnahme der anisotropen Moleküle erfolgen, wenn man die Schmelze hinreichend lange Zeit bei einer über dem Schmelzpunkt gelegenen Temperatur hält.

Dementsprechend wäre dann auch eine um so geringere Kernzahl zu erwarten, je länger die Schmelze einer bestimmten Temperatur oberhalb des Schmelzpunktes ausgesetzt war.

Mit dieser Folgerung in vollem Einklang stehen die Resultate einer Versuchsreihe, bei der eine Piperonalschmelze eine, 10 und 20 Minuten lang einer Temperatur von 50° ausgesetzt wurde. Auch hier wurden die Ergebnisse mehrerer (8—10) gleichartiger Versuche zu einem Mittelwert vereinigt.

Tabelle 14.

Piperonal wurde 1, 10 und 20 Minuten bei 50° gehalten und sodann auf 24.5° unterkühlt. Die nach 20 Sekunden entstandenen Kerne wurden bei 35° gezählt.

1 Minute.			10 Minuten.			20 Minuten.		
Versuchs-Nr.	Kernzahl im Rohr IV.	V.	Versuchs-Nr.	Kernzahl im Rohr IV.	V.	Versuchs-Nr.	Kernzahl im Rohr IV.	V.
1	37	34	1	30	27	1	34	27
2	36	32	2	32	28	2	32	24
3	39	29	3	29	28	3	33	21
4	38	36	4	28	24	4	32	20
5	36	—	5	28	27	5	27	18
6	37	36	6	30	27	6	28	22
7	37	36	7	32	23	7	24	21
8	—	33	8	33	24	8	27	20
9	37	33				9	30	23
10	38	30				10	25	24
Mittel	37.2	33,2	Mittel	30.3	25.8	Mittel	29.2	22.0

Zusammenstellung.

Zeit, während der die Schmelze auf 50° erhitzt wurde	Kernzahl im Rohr IV.	V.
1 Minute	37.2	33.2
10 Minuten	30.3	25.8
20 „	29.2	22.0

Man erkennt, daß die Abnahme der Kernzahl in den ersten 10 Minuten (6.9 bzw. 7.4) bedeutend größer ist als in den nächsten 10 Minuten (1.1 bzw. 3.8). Die Kernzahl strebt also mit wachsender Zeit der Erhitzung einem Grenzwert zu, welcher die Kernzahl darstellen dürfte, die aus einer von anisotropen Molekülen freien Schmelze sich bei der betreffenden Unterkühlung bildet.

Wie bereits oben mitgeteilt wurde, konnte die Irreversibilität des Überganges anisotroper Moleküle in isotrope oberhalb der Schmelztemperatur experimentell bestätigt werden.

Dies geschah auf folgende Weise: Das Piperonal wurde zunächst eine Minute bei 40° gehalten, wobei es schmolz, und dann eine weitere Minute auf 50° gebracht. Es zeigte dann eine Kernzahl, 10.1, welche derjenigen, 10.6, gleich war, welche man erhielt, wenn man unmittelbar vom kristallisierten Zustand aus auf 50° erhitzte. Nun wurde der Versuch umgekehrt, das Piperonal zunächst bei 50° eine Minute gehalten und dann eine weitere Minute auf 40° gebracht. Es zeigte jetzt eine Kernzahl von 10.8, also wieder den für 50° charakteristischen Wert. Eine Zunahme der Kernzahl, wie sie bei Existenz eines Gleichgewichtes zwischen anisotropen und isotropen Molekülen hätte eintreten müssen, war also nicht zu erkennen. Es gelang auch, die bei Erhöhung der Temperatur von 40° auf 50° eintretende Abnahme der Kernzahl in Abhängigkeit von der Dauer der Erhitzung auf 50° zu ermitteln.

Tabelle 15.

Dauer der Erhitzung auf 50° in Sekunden	Einzelwerte			Kernzahl bei 30 Sekunden Unterkühlung auf 29.5°. Mittel
2	20	22	21	21
3	19	18	20	19
4	18	18	19	18.3
6	15	14	16	15
10	14	13	14	13.7
30	12	13	13	12.7
60	13	12	13	12.7

Es wäre zu erwarten, daß für den Übergang der anisotropen Moleküle in die isotropen die bekannte Gleichung einer monomolekularen Reaktion gilt, daß also die in einem hinreichend geringen Zeitintervall erfolgende Abnahme der Kernzahl proportional ihrem jeweiligen Werte ist. Die Beobachtungen haben diese Erwartung nicht ganz bestätigt, da die Abnahme der Kernzahl mit der Zeit etwas geringer ist, als jenem Gesetz entspricht. Doch ist nicht zu vergessen, daß die mittleren Kernzahlen der Tabelle 15, weil sie Mittelwerte aus einer zu geringen Zahl von Beobachtungen sind, relativ große Fehler haben.

Die Existenz anisotroper Moleküle in der Schmelze oberhalb der Schmelztemperatur konnte demnach für das Piperonal wahrscheinlich gemacht werden. Daß es sich dabei nicht um eine Eigentümlichkeit des Piperonals handelt, vielmehr um eine allgemein verbreitete Erscheinung, zeigen die folgenden Tabellen, in denen für eine Reihe weiterer Stoffe die Abnahme der Kernzahl mit der Erhitzung der

Schmelze und damit die Existenz anisotroper Moleküle oberhalb des Schmelzpunktes dargetan wird.

Tabelle 16.

4-Brom-1.3-Dinitrobenzol, Schmelzpunkt: 72°. Die Kerne entstanden bei 25° in 30 Sekunden und wurden auch bei dieser Temperatur gezählt.

Temperatur der Schmelze vor der Unterkühlung	Mittlere Kernzahl
74°	26
80°	23
90°	20
100°	19

Tabelle 17.

Betol, Schmelzpunkt: 94°.
Die Kerne bildeten sich in 30 Sekunden bei 18° und wurden bei 60° entwickelt und gezählt.

Temperatur der Schmelze vor der Unterkühlung	Mittlere Kernzahl
100°	28
150°	21
200°	17

Tabelle 18.

Palmitinsäure, Schmelzpunkt: 62°.
Die Kerne entstanden in 30 oder 60 Sekunden bei 60°.

Temperatur der Schmelze vor der Unterkühlung	Mittlere Kernzahl nach 30 Sek.	nach 60 Sek.
75°	20	> 50
100°	2	18

Somit dürfte die Existenz anisotroper Moleküle in der Schmelze oberhalb der Schmelztemperatur eine allgemein verbreitete Erscheinung sein, selbst wenn sich mitunter ein Einfluß der anisotropen Moleküle auf die Zahl der bei nachträglicher Unterkühlung entstehenden Kristallisationszentren, wie beim Vanillin, nicht bemerkbar machen sollte; denn erstens wird die Zahl der anisotropen Moleküle in der Schmelze von Stoff zu Stoff verschieden sein, und zweitens wird die Geschwindigkeit, mit welcher sie in die isotropen Moleküle übergehen, ebenfalls stark variieren. Ist die Geschwindigkeit dieses Überganges groß, dann kann die Existenz anisotroper Moleküle in der Schmelze auf Grund einer Kernzählung nicht erwiesen werden.

III. Die Abhängigkeit der Zahl der Kristallisationszentren von der Zeit bei Säuren mit anomaler molekularer Entropieänderung beim Schmelzen.

Die molekulare Entropieänderung beim Schmelzen, $\frac{M \cdot r_p}{T_s}$[1], ist eine von der Natur des Stoffes unabhängige Konstante und beträgt etwa 13.5 cal., wenn der betreffende Stoff aus nur einer Molekulart besteht, und sich beim Schmelzen sein Molekulargewicht nicht ändert. Diese Unabhängigkeit der molekularen Entropieänderung beim Schmelzen vom Stoff ist darauf zurückzuführen, daß, wie bereits erwähnt, der Hauptanteil der Schmelzwärme auf das Isotropwerden der das Kristallgitter besetzt haltenden anisotropen Moleküle entfällt, während die innere und äußere Arbeit nur einen kleinen Teil, etwa 20%, der Schmelzwärme ausmachen.

Die Fettsäuren und ihre Ester zeigen, soweit ihre Entropieänderungen beim Schmelzen bekannt sind, sehr viel höhere Werte dieser Eigenschaft als den normalen von 13.5 cal. Hieraus ist zu schließen, daß beim Schmelzen sich aus den Molekülen der Kristalle eine Molekülart von abnorm hohem Entropiegehalt bildet. Wenn dieser Prozeß nicht sehr schnell verläuft, müssen diese Schmelzen mit der Zeit ihren Entropieinhalt ändern, indem allmählich Moleküle kleineren Entropieinhaltes in solche größeren sich umwandeln. Unterkühlt man solche Schmelzen, so wird, wenn der umgekehrte Prozeß vor sich geht, die Zahl der Moleküle mit kleinerem Entropieinhalt sich mit der Zeit vergrößern, und wenn nur diese befähigt sind, anisotrop zu werden und das Raumgitter zu besetzen, so müßte das spontane Kristallisationsvermögen mit der Zeit der Unterkühlung wachsen.

In der Tat wurde von Lautz[2] beobachtet, daß bei dem Tristearin, welches sich durch einen abnorm hohen Wert der molekularen Entropieänderung beim Schmelzen, nämlich 123 cal., auszeichnet, die Anzahl der bei bestimmter Unterkühlung entstehenden Kristallisationszentren nicht proportional mit der Dauer der Unterkühlung, sondern viel stärker anwächst.

Daher bestimmte ich für eine Reihe von Fettsäuren und deren Estern, welche durch eine abnorm hohe molekulare Entropieänderung beim Schmelzen ausgezeichnet sind, das spontane Kristallisationsvermögen in Abhängigkeit von der Zeit ihrer Unterkühlung, um die von G. Tammann ausgesprochene Vermutung, daß die abnorme

[1] G. Tammann, Schmelzwärme, l. c.
[1] H. Lautz, Dissertation, Göttingen 1913.

Abhängigkeit des spontanen Kristallisationsvermögens und die abnorme molekulare Entropieänderung beim Schmelzen miteinander in Zusammenhang stehen, zu prüfen. Die abnorm hohe molekulare Entropieänderung beim Schmelzen, $\frac{M \cdot r_p}{T_s}$, ist bisher beim Tristearin (12.3 cal.), bei der Palmitinsäure (33.6 cal.) und bei der Myristinsäure (33.1 cal.) gefunden worden.[1]

Tabelle 19.

Myristinsäure, Schmelzpunkt: 53°, Präparat Kahlbaum.

Temperatur der Schmelze vor d. Unterkühlung	Dauer der Unterkühlung	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	Minuten
65°, 1 Min.	2°	0	1	5	18	35	> 70	Kerne
	2.5°	9	> 30					„
100°, 1 Min.	Grad der Unterkühlung							
	2°	0	0	1	2	6	12	„
	2.2°	0	2	15	35			„
	2.5°	3	26					„

Tabelle 20.

Myristinsaures Methyl, Schmelzpunkt: 16.8°, Präparat Kahlbaum.

Temperatur der Schmelze vor d. Unterkühlung	Dauer der Unterkühlung	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0	Minuten
20°, 1 Minute	Grad der Unterkühlung							
	3.8°	0	0	0	3	30	> 80	Kerne
	4.0°	13	..	..	68			„

Tabelle 21.

Trimyristin, Schmelzpunkt: 55°, Präparat Kahlbaum.

Temperatur der Schmelze vor d. Unterkühlung	Dauer der Unterkühlung	7	8	8.5	9	20	25	30	35	40	Minuten
60°, 1 Minute	Grad der Unterkühlung										
	10°	0	0	0	0	0	1	4	5	7	Kerne
	15°	4	18	35	>	60					„

Tabelle 22.

Palmitinsäure, Schmelzpunkt: 62°, Präparat Kahlbaum.

Temperatur der Schmelze vor d. Unterkühlung	Dauer der Unterkühlung	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	4.0	5.0	Min.
75°, 1 Min.	1.5°	0	0	0	1	4	14	> 37	> 80	Kerne
	1.6°	0	0	0	3	8	21			„
	2.0°	20	> 40							„
100°, 1 Min.	Grad der Unterkühlung									
	1.5°	0	0	0	0	0	3	11	28	„
	1.7°	0	0	0	4	8	18	> 40		„
	2.0°	2	18							„

Tabelle 23.

Tripalmitin, Schmelzpunkt: 62°, Präparat Kahlbaum.

Temperatur der Schmelze vor d. Unterkühlung	Dauer der Unterkühlung	10	12.5	14	16	20	25	30	35	37.5	Min.
67°, 1 Min.	Grad der Unterkühlung										
	5°	0	0	0	0	0	1	2	5	12	Kerne
	10°	1	26	54	>	60					„

[1] G. Tammann, Schmelzwärme, l. c.

Bei der Laurinsäure, ihrem Methyl- und ihrem gesättigten Glyzerylester bildeten sich schon bei 1° Unterkühlung so viel Kerne, daß ein dichter Schleier in der Flüssigkeit entstand. Die Zählung der Kerne war hier natürlich nicht möglich.

Die Tabellen ergeben folgendes: In allen beobachteten Fällen wächst die Zahl der Kerne bedeutend stärker als proportional mit der Unterkühlungsdauer. Es verstreicht eine mehr oder minder beträchtliche Zeit, bevor der erste Kern auftritt. Mit wachsender Unterkühlung wächst schnell die Anzahl der Kristallisationszentren. Je höher der Stoff vor der Erzeugung der Kerne erhitzt war, um so weniger Kerne entstehen bei der nachfolgenden Unterkühlung (vgl. Abschnitt II).

Die Erwartung hat sich also bestätigt, daß bei den Fettsäuren und ihren Estern, welche eine abnorm hohe molekulare Entropieänderung beim Schmelzen zeigen, eine Umwandlung von zur Kristallisation befähigten Molekülen in solche, welche hierfür nicht befähigt sind, eintritt. Bei steigender Temperatur verschwindet die zur Kristallisation nicht befähigte Molekülart in diesen Schmelzen und bei Unterkühlung tritt sie wieder auf, und zwar sind beide Vorgänge von meßbarer Geschwindigkeit.

Um den Einfluß der Erhitzungsdauer der Schmelze auf die Kernzahl kennen zu lernen, wurden 0.1 g Trimyristin, welches im Röhrchen bei Zimmertemperatur kristallisiert war, in ein Wasserbad von 100° verschieden lange Zeiten eingetaucht, darauf in ein Bad von 30° gebracht und die entstandenen Kerne gezählt. Die Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Tabelle 24.

Trimyristin, Schmelzpunkt: 55°.

Erhitzungsdauer	Unterkühlungszeit: 0.75	1.0	1.5	2.0 Min.
	Kernzahlen im Mittel			
0.5 Min.	1	3	14	27
30 „	0	1	7	18
60 „	0	1	6	17

Aus der Tabelle ist zu ersehen, daß bei 100° nach 30 Minuten sich das Gleichgewicht zwischen den zur Kristallisation befähigten und nicht befähigten Molekülen noch nicht ganz hergestellt hat, denn nach 60 Minuten Erhitzungsdauer bei 100° ist die Kernzahl noch etwas kleiner als nach einer Erhitzungsdauer von 30 Minuten.

IV. Über die Entstehung instabiler Kristallarten einiger Triglyceride.

Von Reimer und Will[1] ist für Trimyristin ein sehr eigenartiges Verhalten beim Kristallisieren gefunden worden. Kühlt man die Schmelze dieses Stoffes ab, so entstehen zahlreiche Kristallisationszentren und es bilden sich Sphärolithe einer instabilen Form. Erwärmt man darauf dies Sphärolithenkonglomerat, so schmilzt zunächst bei einer bestimmten Temperatur die entstandene instabile Form, nämlich bei 49°, und in der Regel wird die ganze Masse flüssig, worauf in derselben wieder Sphärolithe einer stabileren Form entstehen, welche bei weiterem Erwärmen wieder bei einer bestimmten Temperatur, diesmal bei 55°, schmelzen. Ein ganz analoges Verhalten fanden Heintz[2] und Kopp[3] beim Tristearin. Dieser Stoff kristallisiert (nach Heintz) beim Abkühlen seiner Schmelze auf Zimmertemperatur in einer bei 55° schmelzenden, instabilen Modifikation; aus deren Schmelze bildet sich oberhalb 55° eine stabile Kristallart, die den Schmelzpunkt 71.5° besitzt.

Nach Kopp, der die Volumenänderung beim Erhitzen des Tristearins untersuchte, tritt zunächst bei 50° eine diskontinuierliche Volumenabnahme ein. Steigt die Temperatur weiter, so wächst das Volumen, besonders stark bei 60°, während die größte Menge des Stoffes schmilzt. Wahrscheinlich ist bei der ersten Volumenabnahme eine instabile Form in die stabilere übergegangen, worauf diese in einem ziemlich erheblichen Intervall geschmolzen ist, weil das Präparat von Kopp wahrscheinlich nicht unbeträchtliche Beimengungen enthielt.

Vermutlich die gleichen Modifikationen mit den Schmelzpunkten 53.6° und 63° hatte bereits früher Duffy[4] beobachtet.

Diese Erscheinung des Schmelzens und des bei Temperaturerhöhung erneuten Kristallisierens kann sich, wie ich beim Tristearin und Trimyristin gefunden habe, mehrmals wiederholen.

Diese merkwürdige Erscheinung ist auf eine eigentümliche Abhängigkeit der Kernzahl von der Dauer der Unterkühlung zurückzuführen. Bedingung für das Auftreten instabiler Formen ist, daß die Kernzahl der instabileren Form bei der betreffenden Unterkühlung erheblich größer ist als die der stabileren Form, und daß die Kernzahl der stabileren Form bei ihrer Entstehung aus der instabileren sehr

---

[1] Reimer und Will, *Ber. deutsch. Chem. Ges.* **18**, 2013.
[2] Heintz, *Berl. Akad. Ber.* (1849), 222.
[3] H. Kopp, *Annalen* **93** (1855), 129.
[4] Duffy, *Annalen* **84** (1846), 291.

gering ist. Wenn neben diesen Bedingungen auch noch die lineare Kristallisationsgeschwindigkeit der instabileren Form viel größer ist als die der stabileren, so sind die Bedingungen für das ausschließliche Entstehen der instabileren Form besonders günstig.

Bei den Schmelzen der Triglyzeride kommt bei der Entstehung von Formen verschiedener Stabilität noch der oben erwähnte Umstand hinzu, der hier für den Verlauf der Kristallisation von ganz besonderer Wichtigkeit ist. Bei diesen Stoffen hängt, wie im Abschnitt III ausführlich dargetan, die Kernzahl nicht nur von der Unterkühlung ab und wächst nicht wie bei anderen Stoffen proportional mit der Unter-

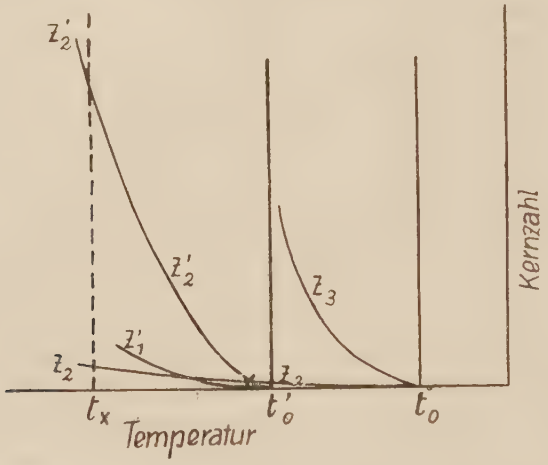

Fig. 5.

kühlungsdauer, sondern in der Weise, daß zunächst bei kurzer Unterkühlung fast gar keine Kerne entstehen, dann aber mit wachsender Zeit die Zahl der Kerne sehr beschleunigt zunimmt. Diese Zeitabhängigkeit gilt nun nicht nur für eine der Formen, in denen die Triglyzeride kristallisieren können, sondern sowohl für die stabilen als auch für die instabilen Modifikationen. Man hat sich dementsprechend über die Abhängigkeit der Kernzahl einer stabilen und einer instabilen Form von der Unterkühlung und ihrer Zeitdauer bei diesen Stoffen folgendes Bild zu machen (Fig. 5). In der Figur sind für 2 Formen, die stabile und instabile, die beiden Schmelzpunkte zu t_0 und t_0' angenommen. Die Kernzahl der stabilen Form sei für eine bestimmte Unterkühlungsdauer durch die Kurve z_2 dargestellt, die der instabilen Form durch z_2'. Die Kurve z_1' gibt die Abhängigkeit der Kernzahl der instabilen Form von der Unterkühlung für eine kleinere

Unterkühlungsdauer an und die Kurve z_3 die der stabilen Form für größere Unterkühlungsdauer als es die ist, auf welche z_2 und z_2' sich beziehen. Man ersieht nun, daß, falls der Stoff auf t_x abgekühlt wird, sich fast nur Kerne der instabilen Form bilden werden. Erwärmt man die hier entstehende instabile Form etwas über ihre Schmelztemperatur t_0', so beginnt die Schmelzung. Steigert man jetzt die Temperatur schnell auf t_0, so bleibt alles flüssig. Erwärmt man aber im Temperaturintervall t_0' bis t_0 langsam, oder hält die Temperatur innerhalb dieses Intervalls konstant, so wird eine mit der Zeit rasch anwachsende Anzahl von Kernen der stabilen Modifikation entstehen. Nachdem sich also die instabile Form verflüssigt hat, wird unter diesen Bedingungen nochmals Kristallisation eintreten, wobei schließlich die ganze Masse in der stabilen Form erhalten wird, die nun bei t_0 schmilzt.

Die Kurve z_2 wird die Kurve z_2' unterhalb des Schmelzpunktes der instabilen Form, t_0', schneiden. Bei dieser Temperatur ist die Wahrscheinlichkeit der Entstehung der instabilen und der stabilen Form gleich groß, wenn auch beide Wahrscheinlichkeiten sehr kleine Werte haben. Es ist daher bei Einhaltung entsprechender Unterkühlungen und Zeitdauern möglich, die stabile und die instabile Modifikation nebeneinander entstehen zu lassen, und da die Kernzahl der stabilen in der instabilen Form bei derselben Temperatur verschwindend klein ist, so kann man sich von der gleichzeitigen Entstehung beider Formen in folgender Weise überzeugen. Man unterkühlt die Schmelze auf die angegebene Temperatur während angemessener Zeit. Es bilden sich beide Formen nebeneinander. Nunmehr erhöht man die Temperatur über den Schmelzpunkt der instabilen Form und läßt diese schmelzen; dabei verschwindet nur ein Teil des entstandenen Kristallkonglomerats, der Rest gehört, wie man durch Bestimmung des Schmelzpunktes erkennt, der stabilen Form an.

So konnte ich durch Unterkühlen von Trimyristin auf 40.2°, d. h. 1.6° unter den Schmelzpunkt der ersten instabilen Form, während 1.5 Minuten ein Kristallkonglomerat erhalten, von dem oberhalb 41.8° nur etwa die Hälfte schmolz, während die andere den Schmelzpunkt der stabilen Modifikation 55° aufwies. Entsprechende Erscheinungen zeigten auch die anderen Triglyzeride.

Diesen Darlegungen entsprechen meine Beobachtungen über die Abhängigkeit der Kernzahl von der Unterkühlung und deren Zeitdauer bei den Triglyzeriden. Die einzelnen Beobachtungen betreffs dieser Abhängigkeit führe ich nicht an, sondern beschränke mich auf

die Angabe der Schmelzpunkte der Formen verschiedener Stabilität der von mir untersuchten, von KAHLBAUM bezogenen Präparate: Trimyristin, Tristearin, Trilaurin, und Tripalmitin. Diese Schmelzpunkte wurden in folgender Weise bestimmt. Die Schmelzen der Stoffe wurden auf Zimmertemperatur gebracht, wo sie kristallisierten. Nun wurden die auf diese Weise erhaltenen instabilsten Formen auf Temperaturen gebracht, die um je 5° differierten, bis ein Schmelzen beobachtet wurde. Das erhaltene Intervall von 5°, in dem der Schmelzpunkt lag, wurde nun in derselben Weise mit stets neu hergestellter instabilster Form von Grad zu Grad eingeschränkt. Schließlich wurde der Schmelzpunkt durch weitere Teilung dieses Intervalls in zehntel Grade bis auf 0.1° genau festgelegt. Nachdem so der Schmelzpunkt der instabilsten Form gefunden war, ließ ich kurz oberhalb dieser Schmelztemperatur die nächst stabilere Form entstehen, für die dann in gleicher Weise der Schmelzpunkt bestimmt wurde. Es erwies sich dabei als praktisch, zur Darstellung der nächst stabileren Form stets von der nächst instabileren Form auszugehen, da in deren Schmelze die stabilere Form rascher entstand, als wenn man sie aus der Schmelze der stabilsten, höchstschmelzenden Form durch direktes Abkühlen auf geeignete Temperatur zu erhalten suchte.

Tabelle 25.

	Trimyristin.			Reimer und Will		
stabile Kristallart:	Schmelzpunkt:	55°		55°		
instabile „	„	—		49°		
instabilste „	„	41.8°		—		
„ „	„	32.1°		—		
	Tristearin:			Heintz	Kopp	Duffy
stabile Kristallart:	Schmelzpunkt:	70.8°	71.5°	—		—
instabile „	„	64.5°	—	60°		63.0°
instabilste „	„	54.5°	55°	50°		53.5°

Trilaurin:
stabile Kristallart: Schmelzpunkt: 44.3°
instabile „ „ 34.0°

Tripalmitin:
stabile Kristallart: Schmelzpunkt: 62°
keine instabile Form gefunden.

Die von REIMER und WILL bei Trimyristin gefundene Modifikation mit dem Schmelzpunkt 49° konnte ich nicht finden. Bei Wiederholung der Versuche dieser Autoren erhielt ich stets die bei 41.8° schmelzende Kristallart. Bei Trimyristin konnte ich außer den bereits bekannten noch zwei weitere Modifikationen nachweisen; ebenso fand ich beim Trilaurin eine instabile Form. Bei Tripalmitin konnte ich hingegen nur die stabile Form beobachten. Für das Tristearin konnte

ich sowohl die von Duffy und Kopp als auch die von Heintz gefundenen Modifikationen erhalten, womit entschieden wurde, daß die von den ersteren als stabilste Form angesprochene Modifikation mit dem Schmelzpunkt 63° (bzw. 60°) instabil ist.

V. Der Einfluß von Metallen auf das spontane Kristallisationsvermögen.

Bekanntlich wirken nicht nur in der Schmelze lösliche Stoffe auf deren spontanes Kristallisationsvermögen zum Teil erhöhend, zum Teil erniedrigend ein, sondern auch die Einführung von Stoffen, die in der Schmelze unlöslich sind, verursacht häufig eine Änderung der Kernzahl. So wurde von G. Tammann[1] gefunden, daß Glaspulver die Kernzahl des Betols sehr stark erniedrigt, Schmirgel- und Bergkristallpulver dagegen dieselbe stark erhöhen. Außerdem bemerkte er[2], daß Platin das spontane Kristallisationsvermögen vieler Schmelzen stark erhöht, so daß die Einführung eines Platindrahtes in eine unterkühlte Schmelze als ein Mittel betrachtet werden kann, in derselben mit der Zeit spontane Kristallisation zu erzeugen.

Es entsteht die Frage, ob es sich in diesen Fällen um eine Oberflächenwirkung des in die Schmelze eingeführten festen Körpers handelt oder nur um eine indirekte Beeinflussung, indem der eingeführte Körper an die Schmelze gewisse, die Kernzahl verändernde Stoffe abgibt.

Um dieser Frage näherzutreten, führte ich folgende Versuche aus.

In ein Glasrohr von 1—2 mm Durchmesser und etwa 12 cm Länge wurden Metalldrähte der gleichen Länge eingeführt, deren Durchmesser 0.02 mm betrug, das Rohr sodann mit dem zu untersuchenden Stoff in geschmolzenem Zustande gefüllt und an beiden Enden zugeschmolzen. Die Röhrchen enthielten etwa 0.12—0.15 ccm Schmelze. Die Drähte waren mit Wasser und Alkohol gründlich gereinigt worden. Sodann wurden die Röhrchen in ein Bad bestimmter Temperatur unterhalb des Schmelzpunktes des in ihnen enthaltenen Stoffes gebracht und die nach bestimmter Zeit entstandenen Kerne gezählt. Zur Kontrolle wurden neben den die Metalldrähte enthaltenden Röhrchen auch solche, die keinen Draht enthielten, beobachtet. Dadurch, daß ich alle zu einer Versuchsserie gehörigen Röhrchen aus demselben Rohre schnitt und als Kontrollröhren die von den Enden der Röhre stammenden Teile verwendete, erreichte ich, wie ich mich überzeugte,

[1] G. Tammann: *Zeitschr. phys. Chem.* **25**, 458.

[2] Derselbe: Recueil de Travaux offerts à H. A. Lorentz (1900), 109.

daß die Zahl der in den einzelnen Röhrchen gefundenen Kerne der Länge des jeweiligen Flüssigkeitsfadens proportional war. Ich durfte also die Kernzahlen auf gleiche Längen des Flüssigkeitsfadens beziehen (100 mm). Als Wert der Kernzahl ohne Metalleinfluß diente dann das Mittel der auf 100 mm Flüssigkeitsfaden bezogenen Kernzahlen der beiden Kontrollröhrchen. An Metallen wurden verwendet Platin, Silber, Kupfer, Nickel, Eisen und Palladium. Die untersuchten unterkühlbaren Stoffe waren Piperonal und Betol.

Die Resultate finden sich in den folgenden Tabellen. Um aus ihnen den Zufall möglichst auszuschließen, wurden zweimal, Tabelle 27 und 28, neue Glasröhren mit anderen Drahtstücken beschickt.

Tabelle 26.

Piperonal: Schmelzpunkt: 37°, geschmolzen bei 50°. Die Kerne entstanden bei 30° in 50 Sekunden.

Versuchs-Nr.	Kernzahl im Rohr ohne Metall	mit Pt-	Ag-	Ni-	Cu-	Fe-Draht
1	20	38	18	21	20	42
2	22	34	21	26	21	36
3	29	36	17	21	21	45
4	25	32	20	28	25	31
5	20	44	20	26	23	38
6	23	47	19	28	25	37
7	21	46	16	32	21	45
8	27	44	22	26	19	39
9	28	49	19	27	18	32
10	28	52	20	23	16	44
Mittel	24.3	43.2	19.2	25.8	20.9	38.9
Länge des Piperonalfadens	117	114	107	110	108	113 mm
Kernzahl pro 100 mm Faden	20.8	37.9	17.9	23.4	19.3	34.4

Tabelle 27.

Piperonal, geschmolzen bei 50°. Die Kerne entstanden bei 30° in 45 Sekunden.

Versuchs-Nr.	Kernzahl im Rohr ohne Metall	mit Pt-	Ni-	Fe-Draht
1	24	55	19	32
2	30	49	15	33
3	28	54	13	33
4	26	53	19	34
5	22	53	24	33
6	23	53	22	34
7	22	48	14	35
8	22	49	18	34
9	21	48	14	32
10	22	48	21	32
Mittel	23.7	51.2	18.0	33.2
Länge des Piperonalfadens	130	132	110	110 mm
Kernzahl pro 100 mm Faden	18.2	38.8	16.4	30.2

Tabelle 28.

Piperonal, geschmolzen bei 50°. Die Kerne entstanden bei 30° in 50 Sekunden.

Versuchs-Nr.	Kernzahl im Rohr ohne Metall	mit Ag-	Cu-	Ni-	Fe-Draht
1	22	22	24	32	39
2	26	29	25	34	32
3	23	26	22	29	36
4	22	30	25	39	44
5	23	35	21	33	32
6	27	31	37	32	42
7	23	23	25	34	37
8	21	33	31	35	54
9	29	38	36	38	54
10	26	37	24	28	50
Mittel	24.2	30.4	26.0	33.4	41.0
Länge des Piperonalfadens	117	128	128	125	119 mm
Kernzahl pro 100 mm Faden	20.7	23.7	20.3	26.7	34.4

Tabelle 29.

Piperonal und Palladiumdraht. Die Kerne entstanden bei 29° in 30 Sekunden.

Versuchs-Nr.	Kontrollröhren 1.	2.	Kernzahl in den Röhren mit Pd-Draht 1.	2.	3.	4.
1	17	17	34	32	32	28
2	14	20	31	27	31	32
3	19	21	33	33	39	35
4	19	20	32	32	34	30
5	17	20	29	30	33	32
6	19	21	29	26	33	32
7	18	21	31	36	32	32
8	16	29	29	32	40	44
9	18	28	28	32	41	36
10	20	30	29	32	42	41
Mittel	17.7	22.7	30.5	31.2	35.7	34.2
	20.2					
Länge des Piperonalfadens in allen Röhren 96 mm						
Kernzahl pro 100 mm Faden	21.0		31.8	32.5	37.2	35.6

Zusammenstellung.

durch	Erhöhung der Kernzahl in % des Kontrollwertes Pt-	Ag-	Cu-	Ni-	Fe-	Pd-Draht
	+ 82	—14	—7	+ 14	+ 66	+ 51.0
	+ 113	—	—	—10	+ 66	+ 54.4
	—	+ 14	—2	+ 29	+ 66	+ 77.7
	—	—	—	—	—	+ 69.3
Mittel	+ 97	±0	—4.5	+ 11	+ 66	+ 63.1

Tabelle 30.

Stoff: Betol, Schmelzpunkt: 94°, geschmolzen bei 100°. Die Kerne entstanden bei 30° in 30 Sekunden und wurden bei 60° entwickelt.[1]

Versuchs-Nr.	ohne Metall	Kernzahl im Rohr mit Pt-	Ag-	Cu-	Ni-	Fe-Draht
1	1	64	12	115	251	3
2	1	32	4	52	100	2
3	1	25	3	42	73	1
4	1	13	2	35	56	1
5	0	8	1	30	35	1
6	1	5	1	22	32	1

Die Einführung eines Metalldrahtes wirkt also auf die Kernzahl der unterkühlten Schmelze fast stets erhöhend, sowohl beim Betol wie beim Piperonal. Nur ein Kupferdraht erniedrigte die Kernzahl des Piperonals ein wenig. Vergleicht man den Einfluß ein und desselben Metalls auf die Kernzahl der beiden unterkühlten Schmelzen, so sieht man, daß dieser Einfluß recht verschieden ist: Eisen erhöht bei Piperonal die Kernzahl beträchtlich, bei Betol nicht; umgekehrt erhöht ein Kupferdraht im Betol die Kernzahl, während er sie im Piperonal ein wenig erniedrigt, jedenfalls nicht erhöht. Ebenso erhöht Silber im Betol, nicht im Piperonal. Platin und Nickel erhöhen das spontane Kristallisationsvermögen beider Stoffe, wenn auch in verschiedenem Maße.

Von Wichtigkeit für die Entscheidung unserer Frage ist die Beobachtung, daß die Kerne fast immer regellos in der Flüssigkeit entstehen. Man darf also nicht sagen, daß die Oberfläche des Drahtes ein bevorzugter Ort der Kernbildung ist. Nur bei einem Versuche, bei der Einführung eines Platindrahtes in unterkühltes Piperonal, wurde beobachtet, daß sich etwa die Hälfte der Kerne an der Oberfläche des Drahtes bildeten, während die andere Hälfte regellos in der Flüssigkeit verteilt war. Doch schon bei Wiederholung dieses Versuches war die Verteilung der Kerne eine vollkommen regellose geworden. Aus diesem Grunde ist wohl anzunehmen, daß die Metalle irgendwelche Stoffe an die Flüssigkeit abgeben, die nun ihrerseits die Kernzahl beeinflussen, im allgemeinen sie erhöhen.

Hierfür spricht auch die Tatsache, daß im Betol bei jeder neuen Schmelzung desselben die durch den Metalldraht hervorgerufene Erhöhung der Kernzahl abnimmt. Aus Tabelle 30 ist zu ersehen, daß

[1] Da die lineare Kristallisationsgeschwindigkeit des Betols bei 30° sehr gering ist, wurde der Stoff auf 60° gebracht, wo sich die Kerne innerhalb 30 Sekunden zur Sichtbarkeit entwickelten.

nach der ersten Aufschmelzung bei Nickel, Kupfer und Platin der erhöhende Einfluß auf die Kernzahl ein sehr erheblicher ist, und daß er bei jeder folgenden Wiederaufschmelzung weiter abnimmt. Außerdem wurde mit einem in Wasser und Alkohol ausgekochten und längere Zeit ausgeglühten Platindraht folgende Versuchsreihe angestellt.

Tabelle 31.

Stoff: Betol, geschmolzen bei 100°. Die Kerne entstanden bei 25° in 1 Minute.

Versuchs-Nr.	Kernzahl	Versuchs-Nr.	Kernzahl
1	51	11	13
2	42	12	9
3	43	13	4
4	34	14	6
5	27	15	5
6	25	16	4
7	21	17	4
8	19	18	4
9	15	19	4
10	12	20	3

Die Kernzahl nimmt hier mit der Zahl der Aufschmelzungen fast ebenso ab, wie die Konzentration eines bei monomolekularem Reaktionsverlauf sich verändernden Stoffes mit der Reaktionsdauer abnimmt, so daß schließlich die Gegenwart des Metalldrahtes entweder keinen oder doch nur einen sehr kleinen erhöhenden Einfluß ausübt.

Der Schluß, daß vom Metall an die Schmelze Stoffe abgegeben werden, welche die Erhöhung der Kernzahl bewirken, wird ferner noch durch folgende Tatsachen gestützt. Führte man in die Schmelze des Piperonals gereinigten Eisendraht ein, so zeigte sich eine Erhöhung der Kernzahl des Piperonals. Entnahm man den Eisendraht der Schmelze, so zeigte in 3 von 4 Fällen die Schmelze auch jetzt noch den erhöhten Wert der Kernzahl, der Draht hatte also den die Kernzahl erhöhenden Stoff an die Schmelze abgegeben. Führte man nun den in dem eben beschriebenen Versuch aus der Schmelze entfernten Eisendraht in neue Schmelze ein, so erhöhte er in dieser die Kernzahl nicht mehr. In einem der Versuche sank nach der Entfernung des Eisendrahtes die Kernzahl auf den Wert, den die nicht mit Eisendraht beschickte Kontrollröhre lieferte. Der erneut in Piperonal eingeführte Draht erhöhte jetzt die Kernzahl auch in der neuen Schmelze.

Die Zählungen der Kerne, auf die sich die angeführten Behauptungen beziehen, sind in den folgenden Tabellen aufgeführt.

Tabelle 32.

Stoff: Piperonal, Metall: Eisen. Die Kerne entstanden bei 30° in 30 Sekunden.

Versuchs-Nr.	Kernzahl im Rohr mit Fe-Draht	Kernzahl im Rohr ohne Metall
1	31	16
2	29	15
3	26	17
4	28	16
5	20	14
6	24	15
7	24	16
8	30	17
9	22	18
10	24	14
Mittel	25.8	15.8
Länge des Piperonalfadens	88	90 mm
Kernzahl pro 100 mm Faden	29.2	17.6

Die Erhöhung der Kernzahl durch den Eisendraht beträgt also 64 % des ohne Drahtzusatz erhaltenen Wertes.

Nun wurde der Eisendraht entfernt und das Rohr, in dem er gewesen war, nebst Kontrollrohr erneut auf die Kernzahl geprüft. Es ergaben sich folgende Kernzahlen:

Versuchs-Nr.	Kernzahl im Rohr aus dem der Fe-Draht entfernt war	Kernzahl im Rohr ohne Metall
1	20	12
2	33	17
3	31	17
4	30	20
5	22	15
6	23	15
7	22	16
8	23	17
9	23	17
10	21	19
Mittel	24.8	16.5
Länge des Piperonalfadens	82	90 mm
Kernzahl pro 100 mm Faden	30.2	18.3

Also betrug hier die Erhöhung in der vorher mit dem Eisendraht in Berührung gewesenen Piperonalschmelze 65 % des Kontrollwertes. Demnach hat die Schmelze auch nach der Entfernung des Drahtes ihre erhöhte Kernzahl beibehalten.

Tabelle 33.

Stoff: Piperonal, Metall: Eisen. Die Kerne entstanden bei 28° in 30 Sekunden.

Der Eisendraht erhöhte die Kernzahl zunächst um 66% des Kontrollwertes ohne Metallzusatz. Nahm man ihn aus der Schmelze heraus, so zeigte diese nunmehr eine Kernzahl von 57.6, das Kontrollrohr eine solche von 55.1. Demnach fand in der des Drahtes beraubten Schmelze keine Erhöhung der Kernzahl statt.

Nun wurde der Eisendraht in neuen Stoff eingeführt, und dieser zeigte nunmehr nebst Kontrollrohr folgende Kernzahlen.

Versuchs-Nr.	Kernzahl im Rohr mit Fe-Draht	ohne Metall
1	70	47
2	63	51
3	70	46
4	75	44
5	73	47
6	76	48
7	79	50
8	84	44
9	75	46
10	72	45
Mittel	73.7	46.8
Länge des Piperonalfadens	105	108 mm
Kernzahl pro 100 mm Faden	70.2	43.3

Der eingeführte Eisendraht erhöht also um 62% des Kontrollwertes.

Die Untersuchung des Einflusses von Metallen auf die Kernzahlen des Piperonals und Betols ergab somit, daß eine Oberflächenwirkung an der Grenzfläche zwischen Metall und Schmelze nicht stattfindet, daß vielmehr aus den Metallen an die Schmelze Stoffe unbekannter Natur abgegeben werden, die ihrerseits eine Erhöhung der Kernzahl bewirken.

Lebenslauf.

Ich, Paul Othmer, wurde am 1. September 1890 zu Salzungen im Herzogtum Sachsen-Meiningen geboren. Zunächst besuchte ich die Bürgerschule, dann die Realschule meiner Heimatstadt und schließlich das Großherzogliche Realgymnasium zu Eisenach, das ich Ostern 1910 mit dem Zeugnis der Reife verließ.

Ich widmete mich dann an den Universitäten von Jena, Leipzig, Berlin und Göttingen dem Studium der Naturwissenschaften und der Mathematik und hörte die Vorlesungen und Übungen folgender Herren Professoren und Dozenten:

In Jena: Baedecker, Detmer, Eucken, Frege, Haussner, Knorr, Marc, Stoy.

In Leipzig: Barth, Hölder, Pfeffer, Wagner.

In Berlin: Cassirer, Nernst, Potonié, Rosenheim, Schwarz, Traube.

In Göttingen: Baumann, Behrens, Coehn, Hilbert, v. Kármán, Koch, Kötz, Mügge, Müller, Pompeckj, Prandtl, Reich, Riecke, Sielisch, Simon, Stich, Tammann, Vogel, Voigt, Zsigmondy.

Allen diesen meinen hochverehrten Lehrern fühle ich mich zu stetem Dank verpflichtet.